

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-205113

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月24日

B 01 D 37/02
39/06
39/20
C 02 F 1/28

B-6556-4D
6703-4D
D-6703-4D
A-8616-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 濾過方法

⑯ 特 願 昭62-35318

⑰ 出 願 昭62(1987)2月18日

⑱ 発 明 者 石 崎 功 埼玉県入間市扇町屋1-9-16
⑱ 発 明 者 佐 藤 隆 男 埼玉県入間郡毛呂山町大字岩井967の2
⑱ 発 明 者 内 山 裕 之 埼玉県入間市宮寺4102-31
⑲ 出 願 人 三井研削砥石株式会社 埼玉県入間市大字狭山ヶ原11番地10
⑲ 代 理 人 弁理士 八 田 幹 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

濾過方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粒子径0.01~10 μm の濾過対象物質を含有する澄清濾過領域の低濃度の液体を、 α -アルミナ、活性炭およびカーボンブラックよりなる群から選ばれた少なくとも1種の微粒子状濾過助剤とともに、微細な孔径を有するセラミックス濾過材を用いてクロスフロー方式で濾過すること、を特徴とするクロスフロー濾過方法。

(2) セラミックスの平均細孔径が0.03~10 μm である特許請求の範囲第1項に記載の濾過方法。

(3) 濾過助剤の平均粒径が0.03~100 μm である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の濾過方法。

(4) 濾過対象物質の濃度が0.0001~50重量%である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか一つに記載の濾過方法。

(5) 濾過助剤の添加量は被処理液体に対して0.01~10重量%である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか一つに記載の濾過方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、濾過方法に関するものである。詳しく述べると、濾過助材を用いて微細な細孔径を有するセラミックス濾過材によるクロスフロー濾過方法に関するものである。

(従来の技術)

現在の濾過方法は、濾過材に対して垂直方向に液体を流通させるスルーフロー方式が主流である。この濾過方法は、精密濾過領域では、セライト(硅藻土)、パーライト等は高い空隙率を維持できるので、主にプレコート法ないしボディーフィード法に濾過助剤として用いられてきた。しかしながら、このスルーフロー方式による濾過方式は、完成期に達したといわれるものの、次のような問題点があった。

(1) 助剤が高価であり、経済性に問題があるこ

と。

(2) 操作上、乱流等のように流れが変わっているところで助剤の剥離による濾過液への混入による濾過精度の信頼性の低下。

(3) プレコート操作、逆洗、濾過助剤洗浄等の複雑なプロセスを組み込まねばならないこと。

これらのスルーフロー方式の問題点を解決すべく、クロスフロー方式が精密濾過分野において注目されるようになった。そのため、近年微細な孔径を持つセラミックフィルターを使って、0.04～数 μm の微細な粒子領域を有する液体のクロスフロー方式による濾過方法が提案されている。しかしながら、このようなクロスフローでは、微細粒子による濾材表面層の汚れ、目詰り等が濾過作用の阻げになり、特に微生物等の粘着特性の強い粒子のときの濾過速度が遅いため、寿命、濾過効率の面で実用化への可能性(寿命と濾過効率)を多分に阻んでいる。

このような問題の解決方法として、目詰り、汚れ等をなんらかの方法で制御して流量を飛躍的に

促進向上させることが重要課題である。

(発明解決しようとする問題点)

しかしながら、従来使用されていた硅藻土、バブル等の濾過助材では、ほとんどその効果が期待できなかった。主に1 μm 以下の微粒子を捕捉することを目的としたクロスフロー方式による限外濾過、精密濾過法においては、従来の濾過助材とは原理が異なるという観点から添加物を見出すことができるかが一つの着眼点である。

クロスフロー方式としては、各種の形式が提案されているが、クロスフロー方式の最大の利点は、濾過面の洗浄特性にあり、クロスフロー流速に応じたケーキの洗浄力を有するものである。

一般的にクロスフロー方式による濾過現象は、第5図に示される。同図から明らかなように、濾過開始直後は濾過速度が大きく順次低下していくA領域と、その後に見られる時間経過とは無関係に一定の濾過速度が得られるB領域のパターンで示される。この経過時間(t)と単位時間当りの濾過量(J)との関係は、液体の種類、設定圧力、

クロスフロー速度、温度、濃度などによって影響を受ける。すなわち、A領域ではスルーフローによるケーキ濾過による積層現象と同じ様相を示し、ケーキ膜形成による濾過量の減少をたどる。然かして、時間の経過とともにケーキはクロスフロー流によって流され、流動するケーキ層を発生し、このためケーキ抵抗は一定値で落ちつくものと考えられる。

クロスフロー方式による濾過では、このケーキ層は厳密には固着層と流動するケーキ層との2種の層を持ち、両者にはケーキ深さ方向に速度勾配が存在していると考えられ、理想的には全てのケーキが流動層になることによりA領域とB領域の差が少なくなるものと推定される。

本発明者らは、このような問題の解決方法として種々検討した結果、つぎのごとき問題点があることがわかった。

(1) 従来から用いられている方法は、逆洗等の再生処理によるケーキ層の剥離洗浄であり、第6図に示すように一定の効果があり、全体として濾

過量は増大するが、B領域に至る濾過速度をなんら解決するためのものではない。すなわち、少しも減少勾配を改善していないし、高い一定濾過速度も示していないのである。

(2) スルーフローによる濾過方式、フィルタープレス、ベルトプレス等で用いられる浮遊粒子の凝集作用も有効な手段であり、A領域からB領域への減少勾配を改善する手段として有効であるが、薬品投入による原液への影響およびフロック形成のための付帯設備を必要とする。

したがって、本発明の目的は、新規な濾過方法を提供することにある。本発明の他の目的は、濾過助材を用いて微細な孔径を有するセラミック濾過材によるクロスフロー濾過方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記諸目的は、粒子径0.01～10 μm の濾過対象物質を含有する清澄濾過領域の液体を、 α -アルミナ、活性炭およびカーボンブラックよりなる群から選ばれた少なくとも1種の微粒子状濾

過助材とともに、微細な細孔径を有するセラミックス濾過材を用いてクロスフロー方式で濾過することを特徴とするクロスフロー濾過方法により達成される。

(作用)

本発明により濾過される液体は、粒子系が $0.01 \sim 10 \mu m$ 、好ましくは $0.04 \sim 3 \mu m$ である濾過対象物質を含有する清澄濾過領域例えば $10^{-4} \sim 50$ 重量%、好ましくは $10^{-2} \sim 10$ 重量%の濃度)を有する液体である。一例を挙げると、例えばビール、日本酒、ウィスキーの原液等のごとき酵母を含有するアルコール水溶液、水道水、食品製造廃水、工業廃水、生活廃水、工業用水、逆浸透膜の前処理等がある。

セラミックス濾過材としては、微細な孔径を有するセラミックス製の管状物、板状物等があり、その平均細孔径は、 $0.03 \sim 10 \mu m$ 、好ましくは $0.2 \sim 6 \mu m$ である。その壁厚は特に限定されるものではないが、通常支持骨格も含み $0.4 \sim 3 mm$ 、好ましくは $0.7 \sim 1 mm$ である。

くは $20,000 \sim 40,000$ 、圧力は $20 \sim 500 kPa$ 、好ましくは $40 \sim 100 kPa$ である。

本発明において、前記のごとき特定の濾過助剤を使用する理由は、つぎのとおりである。すなわち、クロスフロー方式においては、その濾過面に形成される特有のケーキ層をいかに自在にコントロールするか、このことに注目して検討を行なったところ、固着層および流動層で形成するケーキ膜は、(a)濾過面への固着防止および(b)形成されたケーキの剥離崩壊促進を達成することによりケーキ抵抗の減少が実現できることを見出した。すなわち、前記 α -アルミナ、活性炭およびカーボンブラックにその顕著な特徴がみられ、飛躍的な領域の濾過速度の向上が観察された。これは恐らく、前記(a)および(b)の目的に合致して滑り特性が大であり、かつ濾過面に固着することなくケーキ層の崩壊が容易に促進されるものと思われる。

また、液中の活性炭の助剤の吸着能力は、対象

濾過助剤としては、 α -アルミナ、活性炭およびカーボンブラックよりなる群から選ばれた少なくとも1種の微粉末状物があり、その平均粒径は、たとば $0.03 \sim 100 \mu m$ 、好ましくは $0.1 \sim 60 \mu m$ である。この濾過助剤の使用量は、被処理水に対して $0.01 \sim 10$ 重量%、好ましくは $0.1 \sim 1$ 重量%である。

本発明方法を行なうには、例えば第1図に示すように、ライン1より供給される被処理液体を、必要により貯蔵槽に溜め、ついでライン3を経てスラリー槽4に供給する。このスラリータンクにはライン5より濾過助剤が供給されてスラリーが形成される。このスラリーはライン6を経てポンプ7により所定の圧力に調整されたのち、セラミックス濾過材を充填した濾過器9にクロスフロー(十字流)で通過させることにより濾液はライン11より排出される一方、濾過助剤を含む濃厚液はライン10より排出されてスラリー槽4へ循環される。このとき例えば水道水の場合だと流通液体はレイノルズ数 $300 \sim 60,000$ 、好まし

粒子との造粒現象が起るなどの粒子成長による粒子径増大を生じさせると同時に、その粒子による粒子間引力の低下を招き、流速をもつ粒子としての衝突によりケーキ層の破壊を促進させる。一方、ケーキ層中の助剤同士は粒子間の力、例えば化学接着力、フィンデルワールス力、凝集力、粒子間引力等の他、物理的アンカー理論等に基づく作用が小さいため、従来の単一物質のケーキに比べ異物が混入したマトリックス状へのせん断力に対し、抵抗力が小さいので、粒子および流れる媒体のクロスフローの流れより生じる衝突の力作用により、容易に破壊を起すためである。したがって、ケーキ層を適度に薄くすることも考えられる。

本発明は、いかにして流動ケーキ層を形成させるかに注目して実現したものであり、いわゆる現在スルーフロー法に用いられているプレコート法、ボディフィード法等に用いる濾過助剤とは、その目的とする濾過効率の向上が同じでも、連続操作の用い方、クロスフローシステムによる原理、濾過助剤の作用とも、本発明の濾過助剤は、全く異

なるものである。また、従来の濾過助剤は、濾過圧力が高くなると廃棄されるが、本発明によるクロスフロー方式に用いられる濾過助剤は、濾過時間に関係なく作用するために適切な作用条件下で用いることにより長期間の使用にも変化をきたすことはなく、廃棄する必要がない。また、本発明は、必ずしも再生処理と併用することを全く否定するものではない。併用することにより、目詰りの進行等をやわらげ、再生回数が著しく減少する等の良いことも十分に期待できる濾過方法でもある。再生処理の例としては、逆洗、超音波振動、薬液洗浄、加熱（燃焼）、空気を導びいて散気する、ブラシをかける等の一般的な方法を含む。

(実施例)

つぎに、実施例を挙げて本発明方法をさらに詳細に説明する。

実施例1～3および比較例1～7

第1図に示す装置において、平均細孔径1.6 μm を有する多孔性セラミックスパイプ（内径8mm、肉厚1mm）10本の20本を並列に配置した

濾過器9に、 4.5×10^{-2} 重量%の酵母を含有する水に第1表に示す濾過助剤をスラリー槽4において投入して得られたスラリーを圧力100kPa、レイノルズ数14,000でクロスフロー方式で通過させ、ライン11より濾水を取り出し、一方、スラリーはライン10よりスラリー槽4に循環させながら連続濾過を行なった。濾過効果の判定法としては、第2図に示すように、クロスフロー濾過の一定時間後（約24時間）の一定流速Jlimで示す。その結果を第1表に示す。また、実施例2、比較例4および比較例7の結果をプロットすると第3図のとおりである。

（以下余白）

第1表 (4.5×10^{-2} 重量%の酵母)

実施例	濾過助剤	平均粒径(μm)	濾過助剤濃度 (重量%)	濾過流量(Jlim) ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)
比較例 1	硅藻土	6.2	9×10^{-2}	21.6
		6.2	2.3×10^{-1}	26.8
		6.2	4.5×10^{-1}	15.8
比較例 2	硅藻土	5.1	4.5×10^{-2}	18.4
		5.1	4.5×10^{-1}	26.8
比較例 3	硅藻土	3.6	9×10^{-2}	25.5
		3.6	2.3×10^{-1}	14.0
		3.6	4.5×10^{-1}	9.9
比較例 4	タルク	4.2	4.5×10^{-2}	23.0
		4.2	9×10^{-2}	19.3
		4.2	2.3×10^{-1}	15.2
		4.2	4.5×10^{-1}	22.8
比較例 5	バルブ (繊維状)	30×60	4.5×10^{-2}	9.1
		30×60	9×10^{-2}	13.6
		30×60	2.3×10^{-1}	11.6
比較例 6	関東 ローム	2	4.5×10^{-2}	18.5
		2	9×10^{-2}	19.5
		2	2.3×10^{-1}	18.1
		2	4.5×10^{-1}	23.9
比較例 7	アクリル 超微粒子	0.4	4.5×10^{-2}	18.1
		0.4	1.35×10^{-1}	15.9
実施例 1	活性炭	60	4.5×10^{-2}	29.9
		60	2.3×10^{-1}	31.4
		60	4.5×10^{-1}	66.4
実施例 2	カーボン ブラック	0.1	4.5×10^{-2}	25.1
		0.1	9×10^{-2}	60.8
		0.1	2.3×10^{-1}	124
		0.1	4.5×10^{-1}	160
実施例 3	α -アル ミナ	0.8	1.13×10^{-2}	46
		0.8	2.25×10^{-2}	50.9
		0.8	3.38×10^{-2}	19.3

実施例4～6および比較例8～12

実施例1～3と同様の方法により水道水（固形分0.01重量%）について濾過を行なったところ、第2表の結果が得られた。

（以下余白）

第 2 表 (水道水)

実施例	濾過助剤	濾過助剤濃度 (重量%)	濾過速度 (Jlim) (g/ml・hr)
比較例 8	珪藻土	3.6	1.49 × 10 ⁻¹
		3.6	2.97 × 10 ⁻¹
		3.6	7.43 × 10 ⁻¹
		3.6	1.49 × 10 ⁻²
比較例 9	タルク	4.2	4.5 × 10 ⁻²
		4.2	9 × 10 ⁻²
		4.2	2.3 × 10 ⁻¹
		4.2	4.5 × 10 ⁻¹
比較例 10	関東 ローム	2	4.5 × 10 ⁻¹
		2	9 × 10 ⁻²
		2	2.3 × 10 ⁻¹
		2	4.5 × 10 ⁻²
比較例 11	β-Sic	0.4	4.5 × 10 ⁻²
		0.4	9 × 10 ⁻²
		0.4	2.25 × 10 ⁻¹
		0.4	4.5 × 10 ⁻¹
比較例 12	なし	—	0
		—	0
		—	0
		—	0
実施例 4	活性炭	60	4.5 × 10 ⁻²
		60	2.3 × 10 ⁻¹
		60	4.5 × 10 ⁻¹
		60	4.5 × 10 ⁻²
実施例 5	カーボン ブラック	0.1	4.5 × 10 ⁻²
		0.1	9 × 10 ⁻²
		0.1	2.3 × 10 ⁻¹
		0.1	4.5 × 10 ⁻¹
実施例 6	α-アル ミナ	0.8	1.13 × 10 ⁻³
		0.8	5.63 × 10 ⁻³
		0.8	5.63 × 10 ⁻²
		0.8	5.63 × 10 ⁻²

実施例 7～8

実施例 1～3 と同様の方法により各種酵母含有水における各濃度のカーボンブラックおよび α-アルミナのクロスフロー方式による濾過の影響について調べたところ、第 3 表の結果が得られた。また実施例 7、酵母 0.045 重量% (第 1 表) および酵母 0 重量% (第 2 表) の場合の結果をプロットすると第 4 図のとおりである。

(以下余白)

第 3 表

実施例	濾過助剤	濾過助剤濃度 (重量%)	濾過速度 (Jlim) (g/ml・hr)	酵母濃度 (重量%)
実施例 7	カーボン ブラック	0.1	12.4	4.5 × 10 ⁻¹
		0.1	22.8	4.5 × 10 ⁻¹
		0.1	20.4	4.5 × 10 ⁻¹
		0.1	35.5	4.5 × 10 ⁻¹
		0.1	14.6	2.3 × 10 ⁻¹
		0.1	18.7	2.3 × 10 ⁻¹
		0.1	72.1	2.3 × 10 ⁻¹
		0.1	83.1	2.3 × 10 ⁻¹
		0.1	11.7	1.35 × 10 ⁻²
		0.1	26.8	1.35 × 10 ⁻²
		0.1	45.0	1.35 × 10 ⁻²
		0.1	40.9	1.35 × 10 ⁻²
実施例 8	α-アルミナ	0.8	1.01	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	6.75	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	3.38	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	3.38	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	6.75	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	1.01	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	3.38	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	2.25	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	1.13	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	1.01	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	1.01	4.5 × 10 ⁻¹
		0.8	1.01	4.5 × 10 ⁻¹

(発明の効果)

以上述べたように、本発明によるクロスフロー濾過方法は、粒子径 0.01～10 μm の濾過対象物質を含有する清澄濾過領域の低濃度の液体を、α-アルミナ、活性炭およびカーボンブラックよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の微粒子状濾過助剤とともに、微細な孔径を有するセラミックス濾過材を用いてクロスフロー方式で濾過することにより行なわれるものであるから、一般的には洗浄しながらの濾過であり、目詰りを防止して、Jlim で示されるように長期間運転を可能とする効果を生み出すとともに、さらに本発明方法を応用展開することにより Jlim の値を改良することになり、コンパクトな装置としての経済面での用途領域をさらに拡げることが可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明方法を行うための一実施例を示すフローシート、第 2 図は Jlim の定義を示すグラフ、第 3～4 図は濾過助剤濃度と Jlim との関係を示すグラフであり、また第 5～6 図は従来の

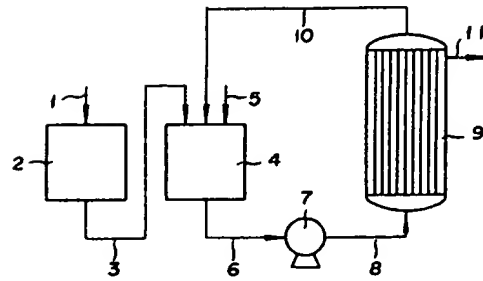
クロスフロー濾過における時間と濾過量の関係を示すグラフである。

特許出願人 三井研削砥石株式会社

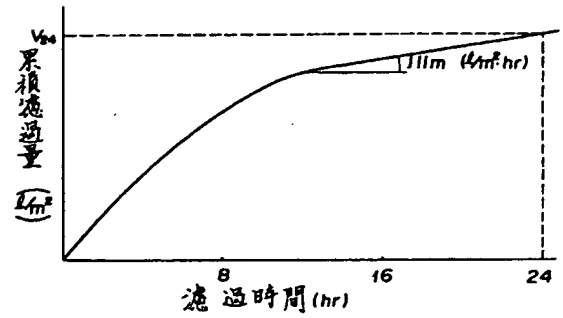
代理人 弁理士 八田 幹 雄
(ほか1名)



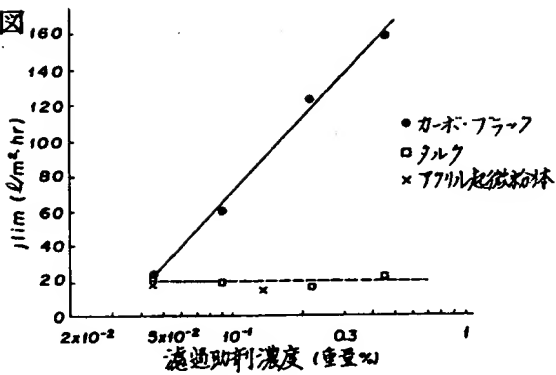
第 1 図



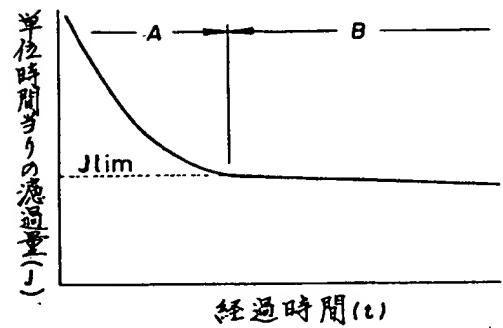
第 2 図



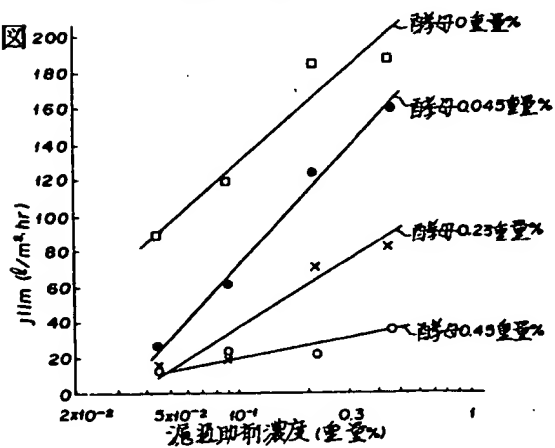
第 3 図



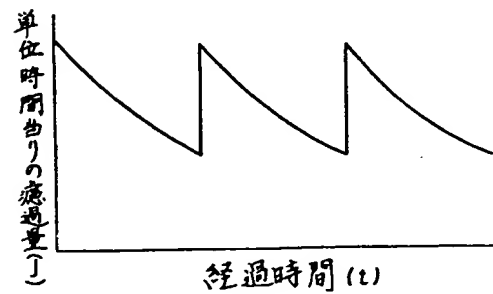
第 5 図



第 4 図



第 6 図



WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L12: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 24, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-281359

DERWENT-WEEK: 198840

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Filtering liq. contg. fine particles, e.g. beer, waste water - by cross-flow method using microporous ceramics contg. alpha-alumina, active carbon and/or carbon black

PRIORITY-DATA: 1987JP-0035318 (February 18, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 63205113 A	August 24, 1988		006	
JP 95102290 B2	November 8, 1995		007	B01D037/02

INT-CL (IPC): B01D 37/02; B01D 39/06; B01D 39/20; C02F 1/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63205113A

BASIC-ABSTRACT:

Filtration is carried out by a cross-flow method using micro porous ceramics filter, having micro particles of filtration assistant comprising alpha-alumina, active carbon and/or carbon black, to filter low concn. liq. contg. 0.01-10 microns particles.

Pref. average pore size of the ceramics is 0.03-10 microns. Pref. average particle size of the filtration assistant is 0.03-100 microns. Pref. concn. of liq. to be filtered, is 0.0001-50 wt.%. Pref. filtration assistant is added 0.01-10 wt.% to a raw liq.

USE/ADVANTAGE - The method is used for filtration of liq. contg. particles of 0.01-10 microns, pref. 0.04-3 microns, e.g. bear, sake, whisky, water, waste water from food industry, industrial water, domestic waste water, etc.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63205113A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

Print

L12: Entry 1 of 1

File: DWPI

Aug 24, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-281359

DERWENT-WEEK: 198840

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Filtering liq. contg. fine particles, e.g. beer, waste water - by cross-flow method using microporous ceramics contg. alpha-alumina, active carbon and/or carbon black

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI KENSAKU TOISHI KK (MITSN)

PRIORITY-DATA: 1987JP-0035318 (February 18, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 63205113 A	August 24, 1988		006	
JP 95102290 B2	November 8, 1995		007	B01D037/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 63205113A	February 18, 1987	1987JP-0035318	
JP 95102290B2	February 18, 1987	1987JP-0035318	
JP 95102290B2		JP 63205113	Based on

INT-CL (IPC): B01D 37/02; B01D 39/06; B01D 39/20; C02F 1/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63205113A

BASIC-ABSTRACT:

Filtration is carried out by a cross-flow method using micro porous ceramics filter, having micro particles of filtration assistant comprising alpha-alumina, active carbon and/or carbon black, to filter low concn. liq. contg. 0.01-10 microns particles.

Pref. average pore size of the ceramics is 0.03-10 microns. Pref. average particle size of the filtration assistant is 0.03-100 microns. Pref. concn. of liq. to be filtered, is 0.0001-50 wt.%. Pref. filtration assistant is added 0.01-10 wt.% to a raw liq.

USE/ADVANTAGE - The method is used for filtration of liq. contg. particles of 0.01-10 microns, pref. 0.04-3 microns, e.g. beer, sake, whisky, water, waste water from food industry, industrial water, domestic waste water, etc.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63205113A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6

DERWENT-CLASS: D15 D16 J01

CPI-CODES: D04-A01F; D05-H13; J01-H;